

25.12.98

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

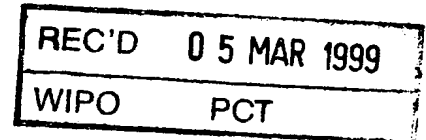
EJLV

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 3月23日



出 願 番 号  
Application Number:

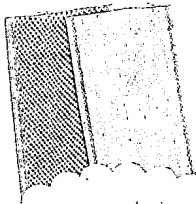
平成10年特許願第073998号

出 願 人  
Applicant(s):

日立金属株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT

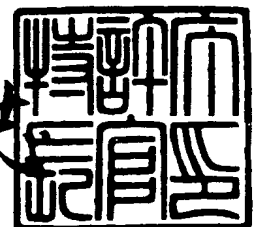
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1999年 2月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3002769

【書類名】	特許願
【整理番号】	JK97122
【提出日】	平成10年 3月23日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C04B 35/26
【発明の名称】	フェライト磁石の製造方法
【請求項の数】	3
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県熊谷市三ヶ尻5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内
【氏名】	緒方 安伸
【特許出願人】	
【識別番号】	000005083
【氏名又は名称】	日立金属株式会社
【代表者】	枝 徹也
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	010375
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェライト磁石の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子比率で  $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$

(ここでAはSr、Baのうち少なくとも1種以上、RはLa、Nd、Prのうち少なくとも1種以上であってLaを必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうち少なくとも1種以上)、

$$0.05 \leq x \leq 0.5$$

$$\{x/(2.4n)\} \leq y \leq \{x/(1.6n)\}$$

$$5.4 \leq n \leq 6.0$$

なる基本組成を有するフェライト磁石の製造方法において、La原料としてLaの水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項2】 原子比率で  $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$

(ここでAはSr、Baのうち少なくとも1種以上、RはLa、Nd、Prのうち少なくとも1種以上であってLaを必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうち少なくとも1種以上)、

$$0.05 \leq x \leq 0.5$$

$$\{x/(2.4n)\} \leq y \leq \{x/(1.6n)\}$$

$$5.4 \leq n \leq 6.0$$

なる基本組成を有するフェライト磁石の製造方法において、Co原料としてCoの水酸化物あるいは炭酸塩を用いることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項3】 混合、仮焼、粗粉碎、微粉碎、成形、焼成、加工からなる請求項1あるいは2記載のフェライト磁石の製造方法において、上記Laおよび/またはCo原料を微粉碎時に添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は広範囲な磁石応用品分野において極めて有用であり、従来に比して高い飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) と保磁力 ( $iH_c$ ) とを具備した新しい高性能フェライト磁石の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

フェライト磁石は、例えばモーター、発電器等の回転機を含む種々の用途に使用されている。最近は特に自動車用回転機分野では小型・軽量化を目的とし、電気機器用回転機分野では高効率化を目的としてより高磁気特性を有するフェライト磁石が求められている。

従来 Sr フェライトあるいは Ba フェライトの高性能焼結磁石は以下のように製造されていた。すなわち、酸化鉄と Sr または Ba の炭酸塩を混合後、仮焼処理によりフェライト化反応を終了させる。仮焼されたクリンカーを粗粉碎する。粗粉碎された仮焼粉を、焼結挙動の制御を目的として  $SiO_2$ 、 $SrCO_3$  および  $CaCO_3$ 、さらには保持力  $iH_c$  の制御を目的として  $Al_2O_3$  あるいは  $Cr_2O_3$  等の添加物とともに粉末の平均粒径値が  $0.7 \sim 1.0 \mu m$  になるまで微粉碎する。微粉碎されたスラリーを磁場中で配向させながら湿式成形し成形体とする。成形体を焼成し、その後製品形状に加工し製品とする。

このような製造方法を前提とした場合、フェライト磁石の高性能化の方法は以下の5つに大きく分類されると考えられる。

第1の方法は微粒化である。焼結体における結晶粒の大きさが、M型 Sr フェライト磁石の臨界単磁区粒子径である約  $0.9 \mu m$  に近いほど保持力  $iH_c$  は最大となるため、焼結時の粒成長を見込んで、微粉碎平均粒径値を例えば  $0.7 \mu m$  以下に微粒化すればよい。しかしながら本方法では、微粒化するほど湿式成形時の脱水特性が悪くなり、生産効率が落ちるという問題を有する。

第2の方法は焼結体の結晶粒の大きさをできるだけ均一にすることである。理想的には結晶粒の大きさを極力均一にしてその値を上記の臨界単磁区粒子径値 (

約 $0.9\ \mu\text{m}$ )とすればよい。この値より大きな結晶粒も小さな結晶粒も保持力 $iH_c$ の低下につながるからである。この方式による具体的な高性能化の手段は微粉碎粉の粒径分布を改善することにあるが、工業的生産を前提とした場合にはボールミルやアトライターなどの既存の粉碎機を用いらざるを得ず、その改善程度には自ずから限界がある。また近年、化学的沈殿法により均一な粒子径を有するフェライト微粒子を作製する試みが公表されているが、工業的大量生産に適合する方式とはいえない。

第3の方法は磁氣的異方性を左右する結晶配向度を向上させることである。本方法における具体的手段としては、表面活性剤を微粉碎スラリーに添加してスラリー中のフェライト粒子の分散性を向上したり、配向時の磁場強度を強くすること等が挙げられる。

第4の方法は焼結体の密度を向上させることである。 $\text{Sr}$ フェライト焼結体の理論密度は $5.15\ \text{g/cc}$ である。現在市場に供されている $\text{Sr}$ フェライト磁石の密度は概ね $4.9\sim 5.0\ \text{g/cc}$ の範囲にあり、この値は対理論密度比で $95\sim 97\%$ に相当する。高密度化させれば、残留磁束密度 $B_r$ の向上が期待されるが、上記の密度範囲を越えてさらに高密度化するには、HIP等の特殊な高密度化手段が必要である。しかしながらこのような特殊なプロセスの導入は製造原価の増加に結びつき、廉価磁石としてのフェライト磁石の特長を失わしめる可能性がある。

第5の方法はフェライト磁石を構成する主組成物であるフェライト化合物自体の飽和磁化 $\sigma_s$ あるいは結晶磁気異方性定数を向上させることである。飽和磁化 $\sigma_s$ の向上は直接的に残留磁束密度 $B_r$ の向上へ結びつく可能性を有している。また結晶磁気異方性定数の向上は保磁力 $H_c$ の向上へ結びつく可能性を有している。

上記高性能化を実現するために鋭意検討を行った結果、本発明者は上記第5の方法により格段に優れた磁気特性を有する新しいフェライト磁石とその基本的な製造方法を見出した。即ち $\text{AO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ここでAは $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ のうち1種以上)で表すことができる組成物に別種の金属酸化物を含有することにより、上記組成物のAおよびFe元素の一部を別種元素で置換することを目的とした方法

であり、別種元素の置換用添加化合物としてLaおよび／またはCoの前記化合物が特に有効であることを見出したのである。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、添加物としてLaおよびCoの酸化物即ち $\text{La}_2\text{O}_3$ および $\text{Co}_3\text{O}_4$ を用いて更なる検討を実施していく中で、 $\text{La}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{SrCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ の混合物との固相反応、あるいはLaとフェライト組成物との固相反応が不十分であることが判明した。換言すれば、フェライト組成物におけるLaあるいはCo元素の拡散速度が遅く、その結果として焼結体におけるLaあるいはCoの分布が不均一なミクロ組織が得られるため、LaおよびCoの置換効果が十分に引き出されていないことが分かった。個々の焼結体結晶粒においてLaおよびCoの含有率が異なれば、保磁力に分布が生じ、結果として磁気的ヒステレシスカーブの角形性が不良となり磁石から外部に取り出すことができる磁気的エネルギーの目安となる最大エネルギー積が低下するためである。

従って、本発明の課題は上記La、Co添加フェライト磁石においてLaおよびCo元素の組織内分布を均一にし、磁気的特性の優れたフェライト磁石を得るための製造方法を提供することである。

### 【0004】

#### 【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するために、本発明はLaおよび／またはCo添加物として従来の酸化物( $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ )より微細な一次結晶粒が比較的容易に得られ、反応性の高い化合物を用いることを目的とした方法を見出した。

粉末冶金的手法を用いた酸化物セラミックスの製造にあたり、添加元素を酸化物としてではなく水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩として添加すれば反応性が改善される可能性がある。その理由の第一は水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩は酸化物に比して粒径の微細な粉末が容易に得られることである。第二は仮焼あるいは焼結時の昇温過程において分解し酸化物に変化する際に、一次結晶粒が微細化し反応性が向上するためである。また第三に上記分解反応自体が反応性を高める可能性もある。

本発明者は以上を念頭におき、種々のLaあるいはCo化合物を添加することにより反応性を向上させることを目的とした詳細な検討を行った結果、酸化物の代わりにLaおよび/またはCoの水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いればよく、特に水酸化物が有効であることを見出し本発明をなしたものである。

#### 【0005】

即ち本発明は、原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$   
(ここでAはSr、Baのうち少なくとも1種以上、RはLa、Nd、Prのうち少なくとも1種以上であってLaを必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうち少なくとも1種以上)、

$$0.05 \leq x \leq 0.5$$

$$\{x/(2.4n)\} \leq y \leq \{x/(1.6n)\}$$

$$5.4 \leq n \leq 6.0$$

なる基本組成を有するフェライト磁石の製造方法において、La原料としてLaの水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いるフェライト磁石の製造方法である。また、Co原料としてCoの水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いるフェライト磁石の製造方法である。

La化合物としては $La(OH)_3$ (水酸化物)、 $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (炭酸塩の水和物)、 $La(CH_3COO)_3 \cdot 1.5H_2O$ あるいは $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ (有機酸塩)を用いればよい。特に好ましい結果が得られるのは $La(OH)_3$ (水酸化物)である。

Co化合物としては $Co(OH)_2$ あるいは $Co_3O_4 \cdot xH_2O$ (水酸化物)、 $CoCO_3$ (炭酸塩)を用いればよい。あるいは $xCoCO_3 \cdot yCo(OH)_2 \cdot zH_2O$ (塩基性炭酸コバルト)を用いることも可能である。

また本発明に関わる他の添加元素即ちNd、PrおよびZn、Mn、Niについても酸化物の代わりにそれらの水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いれば有用な結果が得られる。

#### 【0006】

以上の置換元素の化合物は以下に示すフェライト磁石の標準製造工程の混合段階で、

## 混合→仮焼→粉碎→成形→焼結→加工

添加することができる。即ち、LaおよびCo元素の化合物は上記工程の混合段階で加えた方が仮焼と焼結の2回の高温加熱過程を経ることになり、固体拡散が進行してより均一な組成物が得られる。しかしながら上記の混合時添加方式はロットの区分けなどの観点より量産的には好ましくない場合がある。その場合は上記標準製造工程の粉碎段階でLaおよび/またはCoの前記化合物を添加することにより、本発明によるフェライト磁石の組成物にすることによっても、本発明の効果を実質的に損なうことはない。むしろ本発明に関わるLaあるいはCo化合物を用いる効果は、相対的にはこの粉碎時添加方式の場合に顕著である。それは粉碎時添加方式の場合には、高温加熱過程を経るのは一回(焼結)のみのため、従来の酸化物添加に比し水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩の良好な反応性の効果が顕著に現れるためである。

また上記Laおよび/またはCoの水酸化物を添加する場合、粉末として添加する替わりに、例えばCoCl<sub>2</sub>水溶液中にフェライト原料粉末を分散させその後NaOHあるいはNH<sub>4</sub>OHなどのアルカリ物質を加えて、Laおよび/またはCoの水酸化物を形成せしめることにより、Laおよび/またはCoの水酸化物を添加することも可能であり、本発明の効果を損なうものではない。

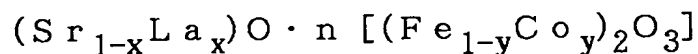
【0007】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明の詳細を実施例によりに説明する。

## (実施例1)

SrCO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La(OH)<sub>3</sub>(水酸化物)およびCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(酸化物)を下記の化学式において、 $n=5.9$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0.15$ になるよう配合し、湿式にて



混合した後、1200℃で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径値が0.7~0.8 μmの微粉碎粉を含むスラリーを得た。この際、焼結助剤として、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>を粉碎粉に対する重量比でそ



れぞれ0.50%、0.80%および0.45%粉碎初期に添加した。このスラリーを10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を1180～1230℃の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。この焼結体を約10×10×20mmの形状に加工し、B-Hトレーサーにより磁石特性を評価した。また比較例として、 $x=0$  (LaおよびCo無添加)および $X=0.15$ で $La_2O_3$  (酸化物)および $Co_3O_4$  (酸化物)を用いたものを同様な方法で仮焼した。結果を表1に示す。なお表1において、Brは残留磁束密度、iHcは保磁力、HkはM(磁化)－H(磁界の強さ)ヒステレシス曲線の第2象限においてM値がMr(=Br)値の95%になるときのH値である。Hk/iHc値は上記ヒステレシス曲線の角形性を表す値であり、その値自身が実用上の重要な磁気的特性であるのみならず、焼結体におけるLaおよびCo元素分布の均一性の指標と考えられるものである。

表1における比較例Bと実施例Aの比較によりLa元素の添加方法として従来の $La_2O_3$ の替わりに $La(OH)_3$ を用いることによりBrおよびiHcが向上し、特に角形性を示すHk/iHc値が顕著に向上することがわかる。本実施例に示したごとく、従来方法に比して本発明による製造方法の優位性は明らかである。

【0008】

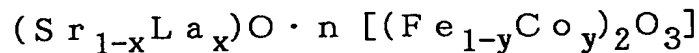
【表1】

No.	x	La	Co	焼結温度 (°C)	Br (G)	iHc (Oe)	Hk/iHc (%)
比較例 A	0.00	—	—	1200	4115	3505	95.7
				1210	4155	3395	96.1
				1220	4185	3330	97.3
比較例 B	0.15	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1210	4210	4395	90.6
				1220	4245	4350	91.0
				1230	4270	4155	92.3
実施例 A	0.15	La(OH) <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1210	4225	4430	94.2
				1220	4265	4380	94.8
				1230	4285	4185	95.3
実施例 B	0.15	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>	1210	4215	4435	93.9
				1220	4260	4385	94.8
				1230	4280	4210	95.0

【0009】

(実施例2)

SrCO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(酸化物)およびCo(OH)<sub>2</sub>(水酸化物)を下記の化学式において、n=5.9、x=2ny、x=0.15になるよう配合し、湿式にて



混合した後、1200℃で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径値が0.8μmの微粉碎粉を含むスラリーを得た。この際、焼結助剤として、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.50%、0.80%および0.45%粉碎初期に添加した。このスラリーを10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を1180～1230℃の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。この焼結体を約10×10×20mmの形状に加工し、B-Hトレーサーにより磁石特性を評価した。結果を表1の実施例Bに示す。表1における比較例Bと実施例Bの比較によりCo元

素の添加方法として従来の $\text{Co}_3\text{O}_4$ の代わりに $\text{Co}(\text{OH})_2$ を用いることにより Br および i H c が向上し、特に角形性を示す H k / i H c 値が顕著に向上することがわかる。本実施例に示したごとく、従来方法に比して本発明による製造方法の優位性は明らかである。

【0010】

(実施例3)

$\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ の化学式において、 $n=5.9$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 $1200^\circ\text{C}$ で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式粉碎を行い、平均粒径値が $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この際、 $\text{La}(\text{OH})_3$ (水酸化物)および $\text{Co}(\text{OH})_2$ (水酸化物)を粉碎初期に添加した。また焼結助剤として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ および $\text{SiO}_2$ を粉碎粉に対する重量比でそれぞれ $0.50\%$ 、 $0.80\%$ および $0.45\%$ 粉碎初期に添加した。このスラリーを $10\text{kOe}$ の磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。この成形体を $1180 \sim 1230^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。この焼結体を約 $10 \times 10 \times 20\text{mm}$ の形状に加工し、B-Hトレーサーにより磁石特性を評価した。また比較例として $\text{La}_2\text{O}_3$ (酸化物)および $\text{Co}_3\text{O}_4$ (酸化物)を用いたものを同様な方法で仮焼し、以降は前記と同様にして評価した。結果を表2に示す。表2における比較例Cと実施例Cの比較によりLa, Co元素の添加方法として従来の酸化物の代わりにそれぞれ $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ を用いることにより磁石特性が向上し、特にi H c 値が顕著に向上することがわかる。本実施例に示したごとく、従来方法に比して本発明による製造方法の優位性は明らかである。

【0011】

【表2】

No.	x	La	Co	焼結温度 (°C)	Br (G)	iHc (Oe)	Hk/iHc (%)
比較例 A	0.00	—	—	1200	4115	3505	95.7
				1210	4155	3395	96.1
				1220	4185	3330	97.3
比較例 C	0.15 に対応	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1210	4125	3875	94.7
				1220	4160	3815	95.1
				1230	4190	3765	95.6
実施例 C	0.15 に対応	La(OH) <sub>3</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>	1210	4120	4285	94.8
				1220	4165	4225	95.3
				1230	4200	4180	96.1

【0012】

上記実施例および比較例の磁石の断面組織の複数箇所を同条件でEPMA分析した結果、比較例のものに比べて実施例のものがLaおよびCo元素の分布が非常に均一であることが確認された。

【0013】

【発明の効果】

以上に記述の如く、本発明によれば、従来に比して格段に磁石特性の高いフェライト磁石の安定製造が可能であり、コストパフォーマンスに優れた新しいフェライト磁石の製造方法として広範囲な磁石応用品分野の発展に貢献するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 LaおよびCo元素の組織内分布を均一にし、磁気的特性の優れたフェライト磁石を得るための製造方法を提供することである。

【解決手段】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$   
(ここでAはSr、Baのうち少なくとも1種以上、RはLa、Nd、Prのうち少なくとも1種以上であってLaを必ず含む、MはMn、Co、Ni、Znのうち少なくとも1種以上)、

$$0.05 \leq x \leq 0.5$$

$$\{x/(2.4n)\} \leq y \leq \{x/(1.6n)\}$$

$$5.4 \leq n \leq 6.0$$

なる基本組成を有するフェライト磁石の製造方法において、La原料としてLaの水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000005083

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

【氏名又は名称】

日立金属株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005083]

1. 変更年月日 1990年 8月10日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
氏 名 日立金属株式会社

